

氏 名	北 川 雅 規
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	第 5243 号
学位授与年月日	平成 20 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学 位 論 文 名	Solid State Electrochemistry of Manganese (Di)oxides for Advanced Lithium Batteries (リチウム電池用二酸化マンガンの固体電気化学)
論文審査委員	主 査 教授 小 槻 勉 副主査 教授 辻 幸 一
	副主査 教授 橋 本 敏

論 文 内 容 の 要 旨

二酸化マンガンは、天然鉱物として豊富に存在する。古くはル克蘭シェ乾電池に用いられ、近年では電解二酸化マンガンが塩化亜鉛乾電池、アルカリマンガン電池、リチウム・二酸化マンガン電池などの一次電池の正極材料として広く用いられている。この二酸化マンガンは、水溶液系電解液中では充電・放電可能な二次電池としての適性に欠けるものであった。一方、リチウム塩を含む非水系電解液中での二酸化マンガンの反応は、水溶液中での反応の延長上で記述されている。そこで本研究では、種々の二酸化マンガンの非水系電解液中での還元反応機構を固体電気化学的な立場から検討した。

第 1 章では、加熱処理を施した電解二酸化マンガンのリチウム塩を含む非水系電解液中で還元し、その反応過程を粉末 X 線回折法によって追跡した。その結果、加熱処理を施した電解二酸化マンガンは、結晶の基本骨格を保ったまま格子サイズが変化する、いわゆるトポタクティックな様式で反応が進行することを明らかにした。

第 2 章では、第 1 章の解析結果からトポタクティックな反応様式であれば、可逆電極として振る舞うとの立場から電解二酸化マンガンのリチウム非水溶媒電池中で完全に放電し、これを充電することを試みた。その結果、二酸化マンガン電極を若干加圧となるよう電気化学セルに工夫を施すことによって可逆電極機能の発現を実証した。

第 3 章では、密充填酸素配列を持たない三種のアルファ二酸化マンガン进行合成し、これらを用いて同様の実験を行った。その結果、アルファ二酸化マンガンもトポタクティックな様式で電気化学反応が進行することを明らかにした。

第 4 章では、リチウムイオン含有スピネル類縁二酸化マンガン进行合成し、粉末 X 線回折法を駆使することによって、リチウム非水溶媒電池中での反応の全容解明を行った。その結果、マンガン 4 価の二酸化マンガン (MnO_2) からマンガン 3 価のリチウム・二酸化マンガン (LiMnO_2) に至る全領域でスピネル骨格を基礎とするトポタクティック反応であることを見いだした。

第 5 章では、第 4 章の解析結果を基にリチウムイオン含有スピネル類縁二酸化マンガンの合成法を熱重量分析で詳細に検討し、合成法の最適化を行った。その結果、空气中 920℃ 以上の高温領域で結晶を成長させ、750℃ 以下の温度領域で化学組成を調整することによって、高出力、長寿命なリチウム二次電池用正極となることを明らかにした。

以上のように本論文は、リチウム電池用二酸化マンガンの固体電気化学に関する研究を全 5 章に纏めたものである。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

二酸化マンガンは、天然に豊富に産出し、ル克蘭シェ乾電池やアルカリマンガン乾電池の正極材料として広く用いられている。古くから電池材料として優れた天然二酸化マンガンの選択が行われ、

結晶構造や物理化学的な性質と電池性能の関係が求められた。特にルクランシェ乾電池用二酸化マンガンのについては、4 価のマンガンを多く含んだ表面積の大きい多孔体が、放電持続時間が長く、負荷特性に優れたものであるとされ、産地に依存する天然二酸化マンガンを電解二酸化マンガンへの変更の際にも、この考え方が用いられ現在に至っている。つまり、結晶性の高い二酸化マンガンは電池材料としての適性に欠けるものと考えられていた。

本論文の著者は、種々の二酸化マンガンの非水溶媒リチウム電池中での反応を電気化学測定に加えて粉末X線回折によって詳細に検討することによって高結晶な二酸化マンガンの非水溶媒リチウム電池用電池材料としての適性に優れていることを明らかにしている。まず、六方密充填酸素配列を持つ電解二酸化マンガンを取り上げ、加熱処理を施した電解二酸化マンガンは、結晶の基本骨格を乱すことなくリチウムイオンと電子を結晶格子内に収容することによって電気化学反応が進行する、いわゆるトポタクティック反応であることを明らかにし、その反応の可逆性を示すことによって、二酸化マンガンのリチウム電池が充放電可能であることを実証している。また、密充填酸素配列を持たない、開いた構造のアルファ二酸化マンガンの非水溶媒リチウム電池中で検討し、アルファ二酸化マンガンのトポタクティックな様式で反応が進行することを明らかにしている。更に立方密充填酸素配列を持つスピネル類縁構造のラムダ二酸化マンガンをを用いて、その反応の全容解明を試み、リチウム電極基準で 4 V の領域は、格子定数の異なる立方晶と立方晶の 2 相が共存するトポタクティック 2 相反応に加えて立方晶の 1 相反応から成り立っており、 LiMn_2O_4 から LiMnO_2 に至る 3 V の領域は、立方晶と正方晶の 2 相が共存するトポタクティック 2 相反応であることを示し、反応の全容解明に世界で初めて成功している。また、この 4 V でのトポタクティック電気化学反応は可逆性に優れているとの立場からスピネル類縁構造の $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ の合成を熱重量分析、粉末X線回折に加えて走査型電子顕微鏡による粒子の形態観察によって最適化を行いスピネルの特徴である正八面体粒子が集まった高結晶なリチウム・マンガンの酸化物が出力特性およびサイクル寿命に優れていることを明らかにしている。

以上のように、本論文の著者は、非水溶媒リチウム電池中での二酸化マンガンの電気化学反応を解明し、リチウムイオン含有二酸化マンガンの可逆電極機能を見事に実証している。これらの研究成果は無機材料化学および電気化学の発展に寄与するところ大である。よって本論文の著者は博士(工学)の学位を受ける資格を有するものと認める。